Über die dielektrischen Eigenschaften einer Reihe chemisch bestimmter fester Stoffe, insbesondere der wichtigsten Metalloxyde und ihrer Verbindungen, bei Hochfrequenz

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Erich Krautz

aus Cottbus

Tag der Promotion: 1. Juli 1937

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1937

N 35

Referenten: Prof. Dr. A. Wehnelt

Prof. Dr. E. Schumann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht

Seite

1. Einleitung 1

2. Definition des Verlustfaktors 2

3. Die Meßanordnung 3

4. Die Auswahl und Aufbereitung der Metalloxyde und ihrer Verbindungen 5

5. Meßergebnisse: 7

   a) Einstoffsysteme: 7
   BeO, MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, ThO_2, Nb_2O_5, NiO, Ta_2O_5, CeO_2, MnO, Cr_2O_3

   b) Mischkristalle und Eutektika: 10
   MgO-NiO, MgO-CoO, $MgO-TiO_2$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$

   c) Zweistoffsysteme mit Schmelzpunktminimum aus: 12
   MgO, BeO, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, TiO_2

   d) Gläser 15

   e) Technische Isolierstoffe 15

6. Ergebnisse der Messungen der Dielektrizitätskonstanten . . 15

7. Besprechung der fremden und der eigenen Ergebnisse über das dielektrische Verhalten einiger fester Stoffe . . 19

8. Zusammenfassung 23

9. Schrifttum 25

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0157

1. Einleitung

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen besonders an flüssigen und festen technischen Isolierstoffen haben bereits viele Einzelkenntnisse gebracht, doch sind diese untereinander keineswegs widerspruchslos. Außerdem lagen den Messungen mehr oder weniger definierte Vielstoffsysteme zugrunde, was zur Feststellung der reinen physikalischen Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und Dielektrikum nicht gerade günstig ist. So bemerkt denn auch V i e w e g in seiner Darstellung über Dielektrika im Kohlrausch (1935): "Über die Zusammenhänge, die dem Verlauf der dielektrischen Verluste in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Frequenz zugrunde liegen, besteht noch keine einheitliche Auffassung". Die bisher erfolgreichsten Deutungen der physikalischen Vorgänge im Dielektrikum sind von M a x w e l l, K. W. W a g n e r [1] und von P. D e b y e [2] gegeben worden. Diese beiden Deutungen ergänzen sich, insofern sie verschieden wichtige Einzelvorgänge erfassen. Ob sie zusammen für die quantitative Beschreibung aller Erscheinungen bei der Wechselwirkung zwischen Werkstoff und elektrischem Feld ausreichen, ist noch zu prüfen. Es kann sich zunächst nur darum handeln, ihren jeweiligen Gültigkeitsbereich und Anteil bei den dielektrischen Verlusten anzugeben.

Soweit es sich um feste Mischkörper handelt, deren Bestandteile "starr" eingebaut sind, und die sich von einander in ihrem Verhältnis von D.K. zu Leitfähigkeit merklich unterscheiden, dürfte die von K. W. W a g n e r am geschichteten Medium entwickelte Theorie der Nachwirkungen zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge im wesentlichen ausreichen, ohne daß dabei eine Erweiterung der Maxwellschen Gleichungen und Vorstellungen notwendig ist. Für Elektrolyte, einige Gläser und Kunststoffe dagegen ist die Debyesche Theorie mit ihrer Berücksichtigung des Dipolrotationseffektes hinzuzuziehen. Grenzen doch die Gläser als unterkühlte Schmelzen schon an den Bereich der Elektrolyte, deren dielektrisches Verhalten durch die Debyesche Theorie in weitem Umfange gut beschrieben wird, wie umfangreiche Untersuchungen an Dipolflüssigkeiten gezeigt haben.

Daß die dielektrischen Verluste der Stoffe für sich ein wesentliches Interesse beanspruchen, ergibt sich daraus, daß sie zusätzliche, wichtige elektrische Eigenschaften der Werkstoffe bekunden, die durch reine Widerstandsmessung nicht erfaßt werden. Es gibt viele Werkstoffe mit einem ausgezeichneten Isolationswiderstand und zugleich außerordentlich hohen dielektrischen Verlusten.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens chemisch und physikalisch bestimmter Stoffe, insbesondere der Metalloxyde, durch Messung der Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors, der Dielektrizitätskonstanten und der Gleichstromleitfähigkeit unter Berücksichtigung aller wesentlichen Abhängigkeiten. Dabei wird vom Einstoffsystem ausgegangen und dann durch Einbau von artverwandten und artfremden Bestandteilen der Übergang zum Zweistoffsystem vollzogen und der Einfluß der Komponenten auf das dielektrische Verhalten des zusammengesetzten Stoffes näher verfolgt. Zum Schluß wurden zur Klärung und Vervollständigung auch noch einige technisch wichtige Werkstoffe gemessen.

2. Definition des Verlustfaktors

Den formalen Zusammenhang zwischen der Feldstärke im Vakuum und im Medium vermittelt die Dielektrizitätskonstante, die von F a r a d a y (1837) als Proportionalitätsfaktor eingeführt wurde. Bringt man zwischen die Elektroden eines Kondensators ein beliebiges Dielektrikum, so erfährt die Feldstärke in dem vom Werkstoff erfüllten Raum eine Vergrößerung. Nach dieser Definition ist

$C_M = \varepsilon \cdot C_V$ C_M= Kapazität eines Kondensators mit Medium

C_V= Kapazität eines Kondensators ohne Medium

oder in der Beziehung zwischen dielektrischer Verschiebung $\mathfrak{D}$ und Feldstärke $\mathfrak{E}$ unterhalb des Gebietes der dielektrischen Sättigung

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \cdot \mathfrak{E}$$

ε als Maß für die Kapazitätserhöhung durch den eingeführten Stoff ist im allgemeinen eine recht komplizierte Funktion seines Aufbaues und ist im allgemeinsten Fall nicht einmal reell, da es zwischen dem Dielektrikum und dem Feld eine mit Energieverlust verbundene Wechselwirkung gibt.

Diese dem Feld durch das Dielektrikum entzogene Energie bezeichnet man nun als dielektrische Verluste, unabhängig davon, ob sie für die Erzeugung oder Vergrößerung und Orientierung des elektrischen Momentes in den Molekülen oder für den Leitfähigkeitsmechanismus der Ionen und Elektronen verbraucht wird.

Am umfassendsten werden die Verhältnisse mathematisch durch Einführung der komplexen D.K. beschrieben.

Im Ansatz $\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$
bedeutet ε' die übliche gemessene reelle D.K.,
während ε'' ein Maß für die dielektrischen Verluste darstellt.

Die Verknüpfung $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg}\delta$ wird als Verlustfaktor bezeichnet. Der Verlustwinkel δ mißt unmittelbar die durch den Verlust entstandene zusätzliche Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungsvektor, die Abweichung von 90° im Falle fehlender Belastung. Die gesamten Energieverluste Q in einem solchen verlustbehafteten Kondensator, die zum größten Teil in Wärme umgewandelt werden, errechnen sich nach der Beziehung

$$Q = \omega \cdot C \cdot U^2_{eff} \cdot \operatorname{tg}\delta \quad , \qquad (1)$$

wobei

$\omega = 2\pi\nu$ = die Kreisfrequenz,
C = die Kapazität des Kondensators,
U_{eff} = die am Kondensator liegende effektive Spannung

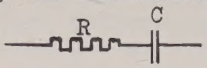
bedeuten.

Ist δ klein, so gilt $\operatorname{tg}\delta \approx \sin\delta = \cos(90 - \delta) = \cos\varphi$. Im Fall kleiner Verluste hat also $\operatorname{tg}\delta$ die Bedeutung des Leistungsfaktors $\cos\varphi$.

Ohne physikalisch über die Vorgänge im Dielektrikum sich besondere Vorstellungen machen zu müssen, kann man den ein Dielektrikum enthaltenden, verlustbehafteten Kondensator sich ersetzt denken durch einen idealen, verlustlosen Kondensator und einen in Reihe oder parallel geschalteten Ohmschen Widerstand.

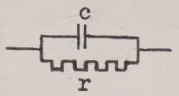
Im ersten Fall gilt nach der Phasenbeziehung für Wechselströme

$$\operatorname{tg}\delta = R \cdot \omega \cdot C \qquad (2)$$



im zweiten Fall

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{r \cdot \omega \cdot c} \qquad (3)$$



Dabei ist $\omega = 2\pi\nu$ = Kreisfrequenz,
r, R = Verlustwiderstände im Ersatzschema,
c, C = Kapazitäten im Ersatzschema,

$$C = c \cdot (1+\operatorname{tg}^2\delta) \approx c \text{ für kleine Verlustfaktoren,}$$

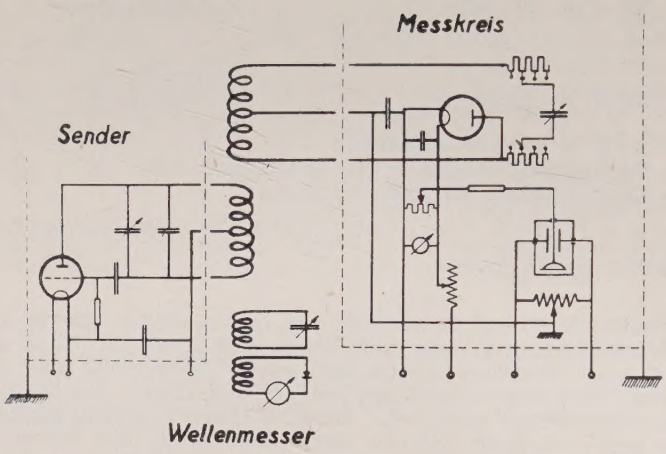
$$R = r \cdot \frac{\operatorname{tg}^2\delta}{1+\operatorname{tg}^2\delta}$$

Zu den ältesten Meßverfahren für die Bestimmung von $\operatorname{tg}\delta$ gehören die Brückenanordnungen, wie sie besonders von K. W. W a g n e r und S c h e r i n g durchgebildet und auch heute noch für Niederfrequenz und Mittelfrequenz verwendet werden, während für Hochfrequenz das Resonanzverfahren sich als empfindlicher herausgestellt hat. Bei diesen Meßverfahren liegen zur Berechnung die Formeln (2) und (3) zugrunde. Die auf (1) beruhenden kalorimetrischen Verfahren, die also $\operatorname{tg}\delta$ auf dem Wege über die Feststellung des Gesamtenergieverlustes bestimmen, sind insbesondere für kleine $\operatorname{tg}\delta$ wenig geeignet. Aber gerade solche Stoffe mit kleinem $\operatorname{tg}\delta$ sollten ebenfalls gemessen werden. Man errechnet leicht nach (1), daß bei kleinen Kapazitäten und kleinem Verlustwinkel recht erhebliche Senderenergien aufzuwenden sind, um einen nachweisbaren Energieverlust Q zu erhalten. Dies bereitet aber gerade bei sehr hohen Frequenzen erhebliche Schwierigkeiten. Da über die Brückenverfahren und kalorimetrischen Verfahren schon an anderen Stellen zusammenfassend berichtet wurde — K. W. W a g n e r [3) 4)] und I. S i e b e r t [5)] — und sie sich für die vorliegenden Aufgaben als nicht geeignet zeigen, soll hier auf sie nicht näher eingegangen werden, als zur Begründung ihrer Nichtbenutzung notwendig war. Dafür soll die verwendete Meßanordnung genauer beschrieben werden.

3. Die Meßanordnung

Zur Erzeugung des Hochfrequenzfeldes diente ein Röhrensender in Dreipunktschaltung mit auswechselbaren Spulen. Sein Schwingungsbereich erstreckte sich von 10 m bis 2000 m. Der Eingangsstrom des Transformators wurde mit Hilfe von Eisen-Wasserstoffwiderständen geregelt, um störende Netzspannungsschwankungen auszuschalten. Der lose induktiv gekoppelte Meßkreis war möglichst freitragend unter alleiniger Verwendung von Trolitul und Calan aufgebaut, soweit das für eine feste Halterung erforderlich war.

Daß die für den Aufbau verwendeten Werkstoffe Trolitul und Calan sehr geringe dielektrische Verluste besitzen, wurde in Übereinstimmung mit Messungen anderer Arbeiten [6)] nochmals festgestellt und im Abschnitt technische Werkstoffe mitgeteilt. Dadurch war eine zu große Dämpfung des Meßkreises und Herabsetzung der Meßempfindlichkeit verhütet und außerdem sichergestellt, daß durch die Halterung der Meßanordnung kein zusätzlicher, die Frequenzabhängigkeit der Prüfstoffe störender Einfluß auftreten konnte.



Die Kreisplatten der Meßkondensatoren (35 mm Ø und 50 mm Ø auf mindestens o,005 mm planparallel geschliffen) waren auf U-förmig ausgebildeten Calankörpern[+], die zwei koaxiale Bohrungen in den gegenüberstehenden Schenkeln besaßen, unter Verwendung von Mikrometerschrauben eingebaut und planparallel gerichtet worden. Bei dem ganzen Aufbau war auf möglichst hohe Symmetrie geachtet worden. In die beiderseitigen Zuführungen von der Kopplungsspule zum Meßkondensator waren unterteilte Vergleichswiderstände auf Trolitul eingeschaltet worden mit einem Gesamtwert von 15,60 Ohm, die mittels Verschraubungen zum gewünschten Betrag kurzgeschlossen werden konnten. Als Widerstandsdraht war Manganindraht von o,05 mm Ø verwendet und die Vergleichswiderstände mit einem Kompensationsapparat auf 1 % genau geeicht worden. Auf Grund dieser Bemessung konnte der Einfluß des Hauteffektes im untersuchten Frequenzbereich unterhalb 1 % gehalten und damit als innerhalb der Fehlergrenzen liegend außer acht gelassen werden. Für sehr verlustreiche Werkstoffe konnten außerdem Sonderhochfrequenzwiderstände[++], die ebenfalls mit einem Kompensationsapparat geeicht waren, hinzugeschaltet werden. Daß der Widerstandssatz und die Zusatzwiderstände wirklich äußerst kapazitäts- und induktionsarm waren, zeigte sich daran, daß der auf den Sender abgestimmte Meßkreis bei Zuschaltung der Widerstände keine wesentliche Verstimmung erfuhr.

Für die Dämpfungsmessung des auf Resonanz abgestimmten Meßkreises wurde im engen Anschluß an L. R o h d e [7] die an der halben Kopplungsspule liegende Spannung benutzt, die mittels einer Diode kleiner Innenkapazität gleichgerichtet und mit einem Einfadenelektrometer gemessen wurde. Die an der Kathode der Diode liegende Heizspannung wurde an einem Voltmeter ständig überwacht. Die Hilfsspannung an den Schneiden des Elektrometers wurde von einem Glimmstreckenteiler eines Netzanschlußgerätes geliefert und war in weiten Grenzen zu verändern. Der gesamte Meßkreis war mit einer geerdeten Grund- und Frontplatte abgeschirmt, die Abstimmknöpfe an der Frontplatte durch lange Calanstäbe mit den Kondensatoren verbunden, so daß eine kapazitive Störung während der Messung ausgeschlossen wurde. Der Gang der Messung war nun folgender:

Nach geeigneter Wahl der Kopplungsspulen für den Sender- und Meßkreis wurde die Meßplatte im Meßkondensator eingespannt und der

[+] bezogen von der Hermsdorf-Schomburg Isolatorengesellschaft.
[++] bezogen von der Firma H o g h e s , Berlin.

Sender mit dem Meßkreis zur Resonanz gebracht und der Höchstausschlag am Einfadenelektrometer E_M festgestellt. Nach Entfernung der Meßplatte wurde dann der Meßkreis auf den unveränderlichen Sender abgestimmt und der neue Höchstausschlag $E_L > E_M$ abgelesen und die zugehörige Kapazität des verlustlosen Luftkondensators C festgestellt. Schließlich konnte durch Zuschaltung geeigneter, wenig voneinander verschiedener Vergleichswiderstände R_1 und R_2 mit $E_1 (R_1) \geqq E_M (R) \geqq E_2 (R_2)$ durch Interpolation R ermittelt werden. Nach diesem auf Reihenschaltung von rein Ohmschem Widerstand und verlustlosem Kondensator gegründeten Ersatzschema für den verlustbehafteten Kondensator ist damit der Verlustfaktor für eine Frequenz nach (2) zu $\operatorname{tg} \delta = R \cdot \omega \cdot C$ bestimmt. Für die übrigen Frequenzen verfährt man nach Wahl eines neuen Kopplungsspulenpaares für Sender- und Meßkreis ganz entsprechend.

Die Gesamtmeßgenauigkeit für den Verlustfaktor ergibt sich aus der Meßgenauigkeit der Einzelmessungen für R, ω, C. C konnte auf 1 % genau bestimmt werden; ω auf 1 bis 2 %.

Für den Verlustwiderstand R läßt sich nicht ganz die gleiche Genauigkeit erzielen, da er durch Interpolation aus Resonanzamplituden bestimmt wurde. Obgleich die Vergleichswiderstände auf mehr als 1 % genau bekannt waren, beträgt infolgedessen die Genauigkeit für R nur 3 bis 5 %.

So konnte der $\operatorname{tg} \delta$ - Wert auf mindestens 10 % richtig gemessen werden. Die Meßgenauigkeit wesentlich darüber hinaus zu erhöhen, war nicht erforderlich, da auch die Prüfkörper auf Grund der Luftfeuchtigkeitseinflüsse nicht genauer bestimmt sind.

4. Die Auswahl und Aufbereitung der Metalloxyde und ihrer Verbindungen.

Für die dielektrischen Untersuchungen der wichtigsten Metalloxyde war die Herstellung von nicht zu dicken planparallel geschliffenen Platten erforderlich. Diese Herstellung bereitete in vielen Fällen erhebliche Schwierigkeiten, da das gesamte Aufbereitungsverfahren erst erarbeitet werden mußte. Nicht alle Oxyde lassen sich gleich gut verpressen. Außerdem mußte zunächst von allen in der Keramik üblichen Zusätzen und Flußmitteln abgesehen werden, da deren Einfluß erst nach der Kenntnis des Verhaltens der reinen Oxyde festgestellt werden sollte.

Soweit es irgend anging, wurden die feinpulverigen Oxyde in Stahlformen trocken zu Kreisplatten gepreßt, in Porzellanrohröfen mittels Widerstandsheizung bei 1200 bis 1250° vorgebrannt und in einem von der Chem. Techn. Versuchsanstalt entwickelten Laboratoriumsofen mit flammenloser Oberflächenverbrennung hochgebrannt.

Nach dem Brand wurden die Kreisplatten auf mindestens 1/100 mm planparallel geschliffen, gemessen, gewogen und mit Elektroden versehen. Zu diesem Zwecke wurde teils Silber im Vakuum aufgedampft oder in Luft eingebrannt und dann die Ag-Elektroden z.T. durch galvanische Verkupferung verstärkt. Bei einem großen Teil der Meßplatten wurde auch Zink aufgesprüht. In jedem Fall wurde auf eine dicht anliegende zusammenhängende, genügend dicke und gut leitende Schicht

geachtet, um zusätzliche Verluste, die Werkstoffeigenschaften vortäuschen könnten, zu vermeiden. Die Meßplatten mit Ag-Elektroden wurden vor der Messung auf etwa 500°C, die mit Zn-Elektroden auf 120° gebracht und dann im Vakuum über Chlorkalcium abgekühlt, um störende Feuchtigkeitseinflüsse möglichst auszuschalten. Daß diese Vorsichtmaßnahme erforderlich ist, mögen einige Messungen belegen, wie aus Tafel 1 zu ersehen ist. Deutlich wird der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den $tg\,\delta$ - Wert besonders an nicht völlig dichten Werkstoffen.

Die naß geschliffenen Meßplatten wurden zunächst nur im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet und bei 60 bis 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen (Meßreihe I). Nach wiederholter gründlicher Ausheizung der Platten bei 500°C und unmittelbarer Messung nach Herausnahme aus dem Analysenofen und Messung bei 25 % relativer Luftfeuchtigkeit (Meßreihe II) ergaben sich wesentlich niedrigere Verlustfaktoren, wie aus Tafel 1 zu ersehen ist.

Tafel 1.

Nr. Stoff		I; II = $tg\,\delta \cdot 10^4$ bei ω in 10^8 Hz.						
82 Al_2O_3	I	15,9	23,7	28,1	36,4	59,7	85,4	147
(Degus.)	II	6,1	5,9	7,0	8,5	11,7	14,3	23,7
	ω	0,89	0,69	0,61	0,37	0,208	0,120	0,0694
85 ZrO_2	I	23,0	19,4	22,3	29,9	35,8	35,3	38,5
(Degus.)	II	22,8	19,3	22,2	19,3	23,0	22,9	23,0
	ω	0,878	0,633	0,428	0,15	0,085	0,050	0,0146
130 BeO	I	2,8	2,9	4,5	3,9	5,3	6,5	9,5
(Degus.)	II	1,3	1,9	2,4	2,4	4,1	4,2	5,1
	ω	1,14	0,758	0,672	0,406	0,229	0,133	0,0771
83 MgO	I	4,9	5,7	9,1	13,3	16,6	21,7	34,6
(Degus.)	II	1,0	1,0	2,5	2,5	3,0	3,3	4,0
	ω	0,878	0,763	0,532	0,320	0,180	0,105	0,0181
41 BeO	I	38,5	43,9	49,0	76,9	186	325	600
1460°	II	5,9	8,1	14,8	17,6	30,1	38,7	64
	ω	1,32	1,139	0,872	0,756	0,266	0,152	0,0187

Die Hygroskopizität, Porosität und mit zunehmender Wellenlänge zunehmende Verlustfaktoren sind also miteinander eng verknüpft.

• Alle im folgenden mitgeteilten Verlustfaktorwerte für die Metalloxyde wurden aus Messungen unmittelbar nach der Ausheizung der Meßplatten ermittelt.

Die Zweistoffsysteme wurden in einer Hartporzellankugelmühle naß gemischt und gemahlen, filtriert, getrocknet, gemörsert und durch Seidensiebe gesiebt, so daß die Ausgangskorngröße sicher kleiner als 0,06 mm war. Die weitere Behandlung war den Einstoffsystemen ganz entsprechend.

Für die Auswahl der Oxyde waren in erster Linie dielektrische Gesichtspunkte maßgebend. Es waren die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten kleiner dielektrischer Verluste und kleiner

sowie großer Dielektrizitätskonstanten bei den verschiedensten Metalloxyden unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung, des physikalischen Aufbaues und der Vorbehandlung dieser Stoffe festzustellen.

5. Meßergebnisse

a) Einstoffsysteme

Von den reinen oder wenigstens 98 bis 99 % igen Metalloxyden wurden untersucht: Aus der zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente BeO und MgO verschiedener Aufbereitung (Dichte, Brenntemperatur). CaO, SrO und BaO sind zu hygroskopisch, als daß bei Luft eine Stoffeigenschaft hätte festgestellt werden können.

Aus der dritten Gruppe des periodischen Systems wurde nur Al_2O_3 (Korund-Gitter) gemessen und CeO_2.

Recht belangvoll in dielektrischer Hinsicht sind die Oxyde der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente. Es wurden gemessen: SiO_2 als $\perp$ zur Achse geschliffener Kristall und als Sinterkörper; TiO_2 als Rutil-Sinterkörper verschiedener Brenntemperatur; ZrO_2 (mit geringem MgO - Zusatz) und ThO_2.

Aus der sechsten Gruppe konnte Cr_2O_3 trotz merklicher Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen noch als reiner Stoff gemessen werden.

Aus der achten Gruppe liessen sich Fe_2O_3 und NiO noch messen, da sie als reine Oxyde noch ein hinreichend hohes Isolationsvermögen besitzen, während Kobaltoxyd nur bei den Zweistoffsystemen mitberücksichtigt werden konnte.

Da Öfen für Temperaturen über 1700°C in oxydierender Atmosphäre nicht zur Verfügung standen, wurden für die besonders hochschmelzenden Oxyde ThO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3, BeO Sinterplatten von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a.M. (Degussa) bezogen. Hierbei handelt es sich nach den Angaben um 98 bis 99 %ige Oxyde. Die Platten aus ThO_2 und ZrO_2 waren nicht vollkommen dicht, Al_2O_3 und MgO dicht und deutlich durchscheinend.

Von diesen Oxyden wurden auch Sinterkörper bei niedrigeren Temperaturen hergestellt und gemessen. Bei ZrO_2 war dies allerdings wegen des Modifikationswechsels bei 1000°C vom monoklinen zum tetragonalen Kristallsystem nicht möglich, da beim Abkühlen die Platten zu Bruch gingen. Die spektralanalytische Untersuchung +) der Degussa-Platten ergab denn auch bei ZrO_2 deutlich nachweisbaren Magnesiumoxydzusatz, wodurch in bekannter Weise ein reguläres Kristallstrukturgefüge ohne Umwandlungspunkt erzielt wird. Die ThO_2-Platten besaßen nur ganz geringfügige Beimengungen, während die MgO-Platten neben Eisen- und Aluminiumoxyd insbesonders starke Zusätze an CaO und SiO_2 zeigten und die Al_2O_3-Platten MgO, CaO, SiO_2 und Fe_2O_3 deutlich nachweisbar enthielten. Da nach den Angaben die Gesamtzusätze 1 bis 2 % nicht übersteigen, sollen sie noch bei den Einstoffsystemen behandelt werden.

+) In dankenswerter Weise von H.Dr.Anton Weber-Osram Werk A ausgef.

Alle vorliegenden Messungen an den Metalloxyden im Wellenbereich 15 m bis 1500 m zeigen fast durchweg abnehmende dielektrische Verluste mit zunehmender Frequenz, wie aus Tafel 2 zu entnehmen ist.

Bei ein und demselben Stoff nehmen die dielektrischen Verluste ab mit zunehmendem spezifischen Widerstand und mit zunehmender Dichte im Sinne der Homogenitätsbedingung von K. W. W a g n e r.

Die mitgeteilten mit Gleichstrom gemessenen spezifischen Widerstände sollen lediglich einen Anhalt für den Einfluß der Leitfähigkeit auf den Verlustfaktor, der Größenordnung nach, geben. Bei ein und demselben Stoff nehmen die dielektrischen Verluste streng mit zunehmender Leitfähigkeit zu. Wenn diese Beziehung beim Vergleich verschiedener Stoffe nicht genau erfüllt zu sein scheint, so liegt es daran, daß bei ihnen die rein dielektrischen Verluste einen verschieden großen Anteil haben. Bei porösen Stoffen ist an der Luft außerdem die Oberflächenleitfähigkeit recht merklich. Dieser störende Luftfeuchtigkeitseinfluß wird trotz vorangegangener Trocknung bei Messungen nicht völlig dichter Stoffe an Luft sich nie ganz ausschließen lassen. Paraffiniert man die nicht mit Elektroden versehenen Teile, so wirkt sich wiederum die Frequenzabhängigkeit des $tg\,\delta$ für Paraffin störend aus. Da jedoch alle Stoffe unter denselben Bedingungen gemessen wurden, dürften insbesondere bei hohen Frequenzen die Verhältniswerte ein richtiges Bild von der Güte der einzelnen Stoffe vermitteln.

Physikalisch bedeutet die Abnahme der dielektrischen Verluste mit zunehmender Frequenz, daß ein Hauptteil der Verluste auf Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Da aber die mittels des spez. Widerstandes nach der Formel

$$tg\,\delta = \frac{\gamma \cdot \varkappa}{\omega \cdot \varepsilon} = \frac{1{,}13 \cdot 10^{13}}{\omega \cdot \varepsilon \cdot \varrho}$$

$\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit
ϱ = spez. Widerstand
ε = Dielektrizitätskonstante
ω = Kreisfrequenz
γ = Konstante

errechneten Leitfähigkeitsverluste wesentlich kleiner ausfallen, kommen für diesen Frequenzgang der Verluste neben rein dielektrischen Verlusten im Sinne der K. W. W a g n e r schen Theorie der geschichteten Medien unterschiedlicher D.K. und Leitfähigkeit trotz vorangegangener Trocknung Oberflächenleitfähigkeit in Frage. Der störende Einfluß der Luftfeuchtigkeit ist wegen der großen D.K. des Wassers schon aus der M a x w e l l - W a g n e r - Theorie bei Hochfrequenz zu erwarten und auch aus Messungen des $tg\,\delta$ in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit insbesondere von H. S c h w a r z an technischen Werkstoffen nachgewiesen worden. Verlustmaxima konnten außerdem auch erwartungsgemäß nicht festgestellt werden.

Bereits bekannt sind die niedrigen dielektrischen Verluste von Quarz. Entgegen den Angaben von E. M ö l l e r über eine Zunahme von $tg\,\delta$ mit zunehmender Frequenz wurde in Übereinstimmung mit R o h d e $tg\,\delta$ im untersuchten Frequenzbereich konstant gefunden, eher war eine geringe Abnahme festzustellen, die jedoch nahe an der Fehlergrenze liegt. Die Verlustfaktorwerte für SiO_2-Sinterplatten liegen merklich über denen von Quarz, was wiederum für die Homogenitätsforderung von K. W. W a g n e r spricht.

Tafel 2. Mischsysteme. Nach Vortrocknung Messung bei 24°C an Luft von 25% relativer Luftfeuchtigkeit.

Nr.	Stoff	Brenntemp.	Dichte	$\frac{d_R-d}{d_R}\cdot 100$	D.K.	Isol.Wd Ω cm	tg δ . 10^4 / ω . 10^{-8} Hz.	obere / untere	Zahlenreihe "		
82)	Al_2O_3	Degussa	3,61	8,8	12,5	$> 10^{12}$	5,9 / 1,261	6,1 / 0,887	5,9 / 0,69	7,0 / 0,61	8,5 / 0,37	11,7 / 0,208	14,3 / 0,12	23,7 / 0,0694	36,3 / 0,0149
158)	Fe_2O_3	$2^h1250°L$	2,64	49,7	24,7	$2 \cdot 10^9$	76,5 / 0,765	81,5 / 0,558	86,8 / 0,434	82,3 / 0,380	79,0 / 0,229	81,2 / 0,131	88,5 / 0,0741		
171)	Cr_2O_3	$¼^h1600°L$	2,66	49,3	4,9	$5 \cdot 10^8$	51,0 / 1,194	59,1 / 0,792	65,3 / 0,699	118 / 0,239					
148)	CeO_2	$¼^h1550°L$	5,71	20,7	19,7	$1,7 \cdot 10^{11}$	16,1 / 0,923	17,3 / 0,750	15,2 / 0,514	18,3 / 0,275	14,6 / 0,1553	12,2 / 0,0882			
149)	MnO	$2^h1250°H_2$	2,77	48,5	6,7	$1,1 \cdot 10^{10}$	2,6 / 1,098	3,3 / 0,738	4,7 / 0,45	4,9 / 0,146	4,8 / 0,085	5,1 / 0,0182			
130)	BeO	Degussa	2,73	7,6	6,9	$> 10^{12}$	1,3 / 1,14	1,7 / 0,991	1,9 / 0,758	2,4 / 0,672	2,4 / 0,406	4,1 / 0,229	4,2 / 0,133	5,1 / 0,0771	
41)	BeO	$¼^h1460°L$	1,78	40,5	5,9	"	5,9 / 1,32	8,1 / 1,139	14,8 / 0,872	17,6 / 0,756	30,1 / 0,266	38,7 / 0,152	49 / 0,0878	64 / 0,0187	
40)	MgO	$¼^h1600°L$	2,61	27,1	6,9	"	1 / 1,058	1 / 0,75	1 / 0,591	1 / 0,513	1,3 / 0,313	1,4 / 0,177	1,2 / 0,103	1,3 / 0,0583	2,6 / 0,0177
83)	MgO	Degussa	3,22	9,8	9,3	"	1 / 1,088	1 / 0,878	1 / 0,763	1,7 / 0,603	2,5 / 0,523	2,5 / 0,320	3,0 / 0,180	3,3 / 0,105	4,0 / 0,0181
94)	NiO	$2^h1250°L$	2,94	56,7	7,0	"	1 / 1,053	1,2 / 0,915	1 / 0,706	2 / 0,624	3,3 / 0,379	3,1 / 0,213	2,9 / 0,130	3,5 / 0,0716	4,4 / 0,0154
93)	SiO_2	$2^h1250°L$	1,53	31,9	3,4	"	1,6 / 1,01	1,9 / 0,874	1,9 / 0,526	2,1 / 0,299	2,0 / 0,173	2,1 / 0,102	7,3 / 0,021		
19)	Quarz‖	kristallin	2,6	0	4,5	"	1 / 1,083	1 / 0,938	1 / 0,721	1 / 0,218	1 / 0,126	1 / 0,0731	1 / 0,016		
138)	Ta_2O_5	$¼^h1550°L$	4,69	41,5	18,1	"	42,6 / 0,85	42,8 / 0,698	40,1 / 0,699	46,5 / 0,618	45,6 / 0,494	66,7 / 0,145	73,0 / 0,0824		
84)	ThO_2	Degussa	9,13	8,8	16,0	"	19,3 / 1,073	18,8 / 0,768	22,8 / 0,589	26,3 / 0,51	27,6 / 0,312	30,5 / 0,176	30,5 / 0,102		
85)	ZrO_2	"	5,21	7,0	22,2	"	22,8 / 0,878	19,3 / 0,631	22,2 / 0,428	24,4 / 0,266	23,8 / 0,15	23,0 / 0,0848	22,9 / 0,0498	23,0 / 0,01464	
58)	TiO_2	$2^h1250°L$	3,59	15,9	82	"	≦3 / 0,766	≦3 / 0,568	3,1 / 0,231	9,0 / 0,0786	25,4 / 0,0136				
	danach	$3^h120°$ in H_2	"	"	"	$4,5 \cdot 10^{11}$	≦3 / 0,775	≦3,5 / 0,55	10,6 / 0,379	10,8 / 0,077	26,9 / 0,0133				
	"	$3^h320°$ in H_2	"	"	"	$4,1 \cdot 10^6$	24,9 / 0,755	36,6 / 0,532	51,0 / 0,368	180 / 0,755	540 / 0,0129				
	"	$3^h520°$ in H_2	"	"	"	$1,1 \cdot 10^5$	keine scharfe Resonanzabstimmung mehr zu erreichen.								

Bemerkenswert und neu sind die geringen dielektrischen Verluste bei MgO, wie an Sinterkörpern und auch an einem kleinen glasklaren Einkristall festgestellt werden konnte. Die spektralanalytische Untersuchung ergab denn auch einen sehr hohen Reinheitsgrad für diesen Kristall. Es ist sicherlich $tg\,\delta \leqq 0{,}7 \cdot 10^{-4}$. Die bei ganz kurzen Wellen am Einkristall gemessenen Werte sind sicher auf Streustrahlungsverluste zurückzuführen und nicht dem Stoff zuzuschreiben. Der Einkristall war nämlich 3,35 mm dick und gestattete nur eine Elektrodenbelegung von 25,6 · 13,1 mm, wodurch der Kapazitätswert des Prüfkörpers für den untersuchten Frequenzbereich zu klein ausfällt und die Genauigkeit der Meßwerte erheblich herabgesetzt wird. Gestützt werden diese kleinen Verlustfaktorwerte für MgO auch dadurch, daß die Sinterplatten mit steigender Sintertemperatur, Dichtigkeit und Transparenz ganz erheblich abnehmende dielektrische Verluste aufweisen. Demgemäß zeigt nur niedrig gebranntes und schwach angesintertes MgO in Luft mittlerer relativer Feuchtigkeit (40 ··· 60 %) recht große dielektrische Verluste, da es stark hygroskopisch ist.

Die Frequenzabhängigkeit des $tg\,\delta$ für ZrO_2 (Degussa) ist bemerkenswert gering. Für die Entwicklung weiterer Stoffe geringer Verluste gibt die Leitfähigkeitsmessung einen ersten Hinweis. Erst wenn diese auf sehr kleine Werte führt, lohnt es sich, zusätzlich die dielektrischen Verluste festzustellen. Trotz gutem Isolationsvermögen können diese noch immer recht beträchtlich sein, wie es sich besonders bei den technischen und da wiederum bei den organischen Werkstoffen gezeigt hat (Tafel 6). Auch die chemische Reinheit des Stoffes allein verbürgt noch keine niedrigen Verlustfaktoren, er muß außerdem möglichst nur eine einzige homogene Phase aufweisen. Die Forderung ist auch bei Einstoffsystemen dann nicht erfüllt, wenn diese nicht völlig dicht sind. Porositätsbestimmungen wurden nicht durchgeführt, doch läßt aus der gemessenen Dichtigkeit des Stoffes und der röntgenographisch bestimmten Dichte sich leicht eine obere Grenze für die Porosität angeben:

$$\frac{d_R - d}{d_R} \cdot 100 ,$$

wobei außer den äußeren auch die inneren Poren des Stoffes berücksichtigt sind.

Auch geringe Gleichstromleitfähigkeit ist nur eine notwendige, noch nicht hinreichende Bedingung für kleine Verlustfaktoren. Diese Feststellung wird noch durch die weiteren Messungen bestätigt werden.

b) Mischkristalle und Eutektika

Das Zweistoffsystem TiO_2–MgO wurde nach mehreren Gesichtspunkten untersucht, sowohl was die Zusammensetzung als auch was die Aufbereitung betrifft. Die in Tafel 3 mitgeteilten Werte wurden an ausgesuchten Meßplatten gefunden. Erheblich schlechtere Werte wurden gefunden, sobald das Oxyd auch nur in geringem Maße reduziert und das stöchiometrische Verhältnis durch Entzug der elektronegativen Komponente gestört war; sei es, daß O_2 im Vakuum abgepumpt oder in strömenden N_2 oder H_2 dem Stoff entzogen worden war. Wegen der leichten Reduzierbarkeit des TiO_2 und der Magnesiumtitanate ist zur Erzielung geringer Verluste auf oxydierende Atmosphäre beim Hochbrennen der Sinterkörper streng zu achten.

Tafel 3. Magnesiumtitanate u. Cr_2O_3-Al_2O_3-Mischkristalle. Nach Vortrocknung Messung bei 25°C an Luft von 40 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Nr.	Stoff	Brenntemp.	Dichte	Isolat. Wd Ωcm	D.K.	tgδ - 10^4 ω . 10^{-8} Hz. obere Zahlenreihe untere "							
43)	1 TiO_2 99 MgO	1 Std. 1450 L	3,38	$>10^{12}$	10,2	<1 1,375	<1 0,746	<1 0,936	<1 0,224	1,7 0,0763			
52)	3 TiO_2 97 MgO	2 " 1250 O_2	2,41	"	6,26	<1 1,425	<1 1,094	2,1 0,997	1,9 0,407	2,3 0,229	2,2 0,133	4,9 0,0773	4,4 0,0168
56)	10 TiO_2 90 MgO	2 " 1250 O_2	3,45	"	7,9	1 1,442	1 1,112	1,2 1,007	1,0 0,413	1,0 0,233	1,2 0,135	1,0 0,0783	1,9 0,017
62)	28,4 TiO_2 71,6 MgO ($1\ TiO_2 \cdot 5\ MgO$)	2 " 1250 O_2	2,40	"	9,95	<1 1,17	<1 0,829	<1 0,652	<1 0,578	<1 0,195	<1 0,113	<1 0,0656	
63)	50,2 TiO_2 49,8 MgO ($1\ TiO_2 \cdot 2\ MgO$)	¼ " 1450 L	3,03	"	13,1	<1 1,085	<1 0,842	<1 0,757	<1 0,60	<1 0,317	<1 0,183	<1 0,104	1,1 0,0598
65)	66,5 TiO_2 33,5 MgO ($1\ TiO_2 \cdot 1\ MgO$)	¼ " 1450 L	3,26	"	15,6	1 1,087	1 0,875	1 0,756	2,7 0,602	2,4 0,521	4,4 0,104	4,8 0,0598	
96)	1,04 Cr_2O_3 98,96 Al_2O_3	¼ Std. 1600	2,67	1.10^{11}	7,0	13,6 1,273	12,8 0,891	13,7 0,692	15,0 0,614	21,3 0,371	21,7 0,208	31,5 0,12	46 0,697
97)	2,08 Cr_2O_3 97,92 Al_2O_3	¼ " 1600	2,47	5.10^{10}	7,6	23,2 1,415	26,2 0,988	26,8 0,754	31,5 0,673	53 0,404	78 0,227	93 0,132	215 0,0767
95)	6,25 Cr_2O_3 93,75 Al_2O_3	¼ " 1600	2,29	1.10^{11}	7,2	14,8 1,446	15,2 1,013	16,2 0,772	15,5 0,677	28 0,413	32 0,233	57 0,135	115 0,0782

Nr. 95, 96 97 zeigten bei Gleichstrommessung Polarisationserscheinungen. Bei allen Meßplatten waren Zinkelektroden aufgesprüht.

Besonders gering sind dabei die dielektrischen Verluste für alle TiO_2-MgO-Mischkörper, solange der TiO_2-Gehalt den Anteil im Magnesiumorthotitanat nicht überschreitet. Ist jedoch TiO_2 über $TiO_2 \cdot 2\,MgO$ hinaus im Überschuß vorhanden, so nehmen die dielektrischen Verluste merkbar zu (Tafel 3).

Gleichfalls bemerkenswert geringe dielektrische Verluste zeigen die NiO - MgO-Mischkristalle. Bei sehr geringen NiO-Zusätzen macht sich noch die Hygroskopizität des MgO bemerkbar. Bei 3 % NiO sind die Verluste schon recht klein, während bei 10 % NiO-Gehalt die niedrigen Verlustfaktorwerte von Quarz erreicht werden. Als dielektrisch günstig bei Hochfrequenz sind auch die CoO-MgO-Mischkristalle mit geringem CoO-Gehalt anzusprechen. Von höherem CoO-Gehalt ab erhöhen sich indessen die Verluste. Dies könnte durch die Bildung gut leitender höherer Oxyde des Kobalts erklärt werden, was jedoch durch Röntgendiagramme+) nicht bestätigt wird. Sowohl NiO - MgO- als auch CoO - MgO-Sinterkörper zeigen lückenlose Mischkristallbildung im regulären System unter Gitterweitung (Tafel 4). Eine mögliche Erklärung bietet dagegen die Tatsache, daß Nickel- und Kobaltoxyd Oxydationshalbleiter sind, also Ersatzleitung bei Sauerstoffüberschuß auftreten kann, die notwendigerweise zu einer Erhöhung der dielektrischen Verluste führt.

Daß bereits bei spezifischen Widerständen der Größenordnung $10^{11}\,\Omega$ cm sehr große Verluste auftreten können, mögen einige Messungen an Cr_2O_3 - Al_2O_3-Sinterkörpern zeigen. Die unterhalb 1300 °C gebrannten Mischkörper von noch grüner Farbe besitzen sehr große dielektrische Verluste, nach dem Brennen bei höheren Temperaturen erhalten sie dagegen eine rote Farbe und zeigen geringere dielektrische Verluste, was wiederum durch Mischkristallbildung zu verstehen ist. Allerdings liegen die Absolutwerte des $tg\,\delta$ für diese Cr_2O_3-Al_2O_3-Mischkristalle noch erheblich über denen der MgO-NiO-, MgO-CoO-Mischkristalle (Tafel 3).

c) Zweistoffsysteme mit Schmelzpunktminimum

Die Erkenntnis, daß möglichst dichte, homogene transparente Stoffe gut isolierender Komponenten niedrige Verluste möglich machen, führte zur Auffindung eines neuen Zweistoffsystems äußerst geringer dielektrischer Verluste mit der Zusammensetzung 45 BeO + 48,4 MgO (Gewichtsteile). Diese wie die Zusammensetzung der nächsten ausgewählten Zweistoffsysteme erfolgte nach Schmelzpunktdiagrammen von v. W a r t e n b e r g und P r o p h e t [8]. Es wurde die Zusammensetzung für das Schmelzpunktminimum gewählt, da hierdurch am leichtesten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aus den Komponenten hinreichend dichte, oft transparente Sinterkörper hergestellt werden konnten.

Die erwähnten BeO-MgO-Sinterkörper zeigen außerdem recht eindringlich die Abhängigkeit des Verlustfaktors von der Dichte (Tafel 5).

Die dielektrischen Verluste nehmen ab mit zunehmender Kristallisation, die sich in der Zunahme der Dichte, D.K., spez. Widerstand und Transparenz kundtut und durch verschieden hohe Brenntemperaturen zu erreichen ist.

Die entsprechenden Zweistoffsysteme MgO-SiO_2, MgO-ZrO_2 führen zu keinen wesentlich neuen Erkenntnissen. Im System MgO-Al_2O_3

+) die Röntgendiagramme verdanke ich ebenfalls H. Dr. A. Weber.

Tafel 4: NiO-MgO; CoO-MgO Mischkristalle. Nach Vortrocknung Messung bei 23°C an Luft von 45 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Nr.	Stoff	Brenntemp.	Dichte	Is.Wd. Ωcm	D.K.		tgδ . 10^4 obere Zahlenreihe ω . 10^{-8} Hz. untere "							
70)	10 NiO 90 MgO	2h 1250°	2,34	$>10^{12}$	5,4	≈1 1,288	1 0,898	1,5 0,785	1,9 0,273	2,2 0,0907	2,7 0,0193			
74)	30 NiO 50 MgO	2h 1250°	2,67	"	4,9	1,0 1,218	1,4 1,055	1,8 0,708	2,0 0,141	3,0 0,0821	3,4 0,0176			
36)	0,25 NiO 99,75MgO	¼h 1550°	2,53	"	6,8	<1 1,36	<1 1,185	1,6 0,882	1,7 0,77	2,0 0,466	2,5 0,268	2,2 0,155	2,6 0,0907	3,9 0,0198
34)	0,5 NiO 99,5 MgO	¼h 1550°	2,64	"	7,3	<1 1,28	<1 1,12	1 0,842	1 0,755	2 0,444	2,2 0,256	2,5 0,146	2,7 0,0853	2,7 0,0186
35)	3 NiO 97 MgO	¼h 1550°	2,69	"	7,2	<1 1,32	1,1 1,121	1 0,859	1 0,769	1,7 0,459	2,1 0,263	2,0 0,149	2,0 0,088	4,0 0,0192
33)	5 NiO 95 MgO	¼h 1550°	2,78	"	7,3	1,1 1,373	1 1,12	1 0,75	1 0,67	1 0,398	1 0,226	1 0,13	1 0,0769	1,1 0,0180
90)	10 NiO 90 MgO	¼h 1550°	2,79	"	7,7	<1 1,52	<1 1,06	<1 0,814	<1 0,72	1 0,437	1 0,248	1 0,142	1,3 0,0826	3,0 0,0118
91)	1 CoO 99 MgO	½h 1500°	2,64	"	7,3	<1 1,491	<1 1,043	≤1 0,80	1 0,69	1 0,427	1 0,241	1,1 0,146	1,1 0,0812	1,8 0,0174
88)	3 CoO 97 MgO	½h 1500°	2,85	"	7,5	<1 1,53	<1 1,076	≤1 0,825	1 0,721	1 0,442	1,2 0,25	1,3 0,147	1,1 0,0834	2,1 0,0179
89)	25 CoO 75 MgO	¼h 1550°	3,15	"	9,7	3,0 1,056	3,3 0,915	3,9 0,682	3,7 0,625	4,5 0,379	4,9 0,213	5,1 0,13	5 0,0716	5 0,0154
8)	50 CoO 50 MgO	1 h 1250°	2,62	"	6,0	19,4 1,493	17,1 1,044	18,4 0,80	23,8 0,70	24 0,428	38 0,241	56 0,146	61 0,0809	82 0,0174

Tafel 5. Zweistoffsysteme-Eutektika. Ohne Vortrocknung Messung bei 28°C an Luft von 65 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Nr.	Stoff in Gewichtsteilen	Brenntemp.	Dichte	Isolat.Wd. Ωcm	D.K	tgδ . 10^4 / ω . 10^{-8} Hz. obere Zahlenreihe untere "						
46)	45 BeO 48,4 MgO	$1^h1200°L$	2,28	$>10^{12}$	6,1	7,4 1,201	9,3 0,877	15,7 0,479	39,2 0,271	62,5 0,157	95 0,0911	
66)	"	$1^h1250°O_2$	2,45	"	6,8	8,3 1,314	8,0 1,186	9,2 0,788	12,8 0,481	13,8 0,275	16,9 0,157	39 0,1094
44)	"	$1^h1450°L$	2,89	"	8,0	1,35 1,316	3 0,863	3,6 0,775	4,4 0,455	4,9 0,15	13,2 0,0885	
45)	"	$1^h1500°L$	3,18	"	8,8	1 1,472	1 1,207	1 0,79	1 0,240	1,5 0,138	1,8 0,0811	

Nach Vortrockung Messung bei 24°C an Luft von 35 % relativer Luftfeuchtigkeit.

87)	25 BeO 79,9 TiO_2	$2^h1250°O_2$	3,51	$>10^{12}$	32,2	2 0,868	2,7 0,432	2,9 0,265	2,7 0,149	3,6 0,0848	3,3 0,0498	3,8 0,0145
68)	43,09 MgO 51,24 Al_2O_3	$1^h1400°L$	2,63	"	6,4	1 1,518	1 0,813	1,3 0,437	1 0,247	1 0,142	1 0,0827	1,6 0,0177
71)	58,84 MgO 66,46 ZrO_2	$2^h1250°L$	2,42	5.10^{11}	7,1	24 1,264	32 0,978	43 0,514	62 0,30	76 0,168	88 0,099	100 0,0204
50)	57,2 MgO 34,8 SiO_2	$1^h1450°L$	1,61	$>10^{12}$	3,7	1,5 1,459	2 1,115	2,1 0,585	2,9 0,325	3,9 0,189	3,9 0,112	4,1 0,0233
51)	36,28 MgO 66,04 SiO_2	$1^h1450°L$	1,53	$>10^{12}$	3,5	2 1,495	2,2 0,80	2,5 0,706	2,2 0,242	2,2 0,14	2,5 0,0815	3,8 0,0175

kommt es nochmals klar heraus, daß Al_2O_3 dielektrisch ungünstiger liegt als MgO und durch die Erhöhung der Dichte und des spezifischen Widerstandes im Stoff mit größerem MgO-Gehalt die dielektrischen Verluste um mehr als das Zehnfache herabgesetzt werden können.

Von geringen dielektrischen Verlusten erweisen sich auch die Stoffe im System TiO_2-BeO. Bei weiterer Reinigung der Komponenten, insbesondere von stark verschlechterndem Fe_2O_3, sind die Verluste sicher noch weiter herabzusetzen.

d) Gläser

Die untersuchten Gläser zeigen im Gegensatz zu den keramischen Werkstoffen keinen eindeutigen Gang des $tg\delta$ mit der Frequenz im Wellenbereich 15 bis 1500 m. Die dielektrischen Verluste nehmen im allgemeinen zu mit zunehmender Frequenz. Untersucht wurden Rubingläser verschiedenen Goldgehaltes, die von den Farbglaswerken Wilhelmy-Reichenbach bezogen wurden, außerdem Schott-Supremax (55,78 SiO_2, 23,98 Al_2O_3, 7,0 B_2O_3, 6,2 MgO, 4,6 CaO, 0,61 Na_2O, 0,1 Fe_2O_3)

Glas 301 (49,3 SiO_2, 36,7 PbO, 10,6 K_2O, 1,2 Na_2O, 2,1 CaO)

" 362 a (69,0 SiO_2, 17,2 B_2O_3, 5,7 PbO, 4,0 K_2O, 1,7 Na_2O, 1,2 Sb_2O_3, 0,9 Al_2O_3, 0,3 As_2O_3)

" M (55,7 SiO_2, 31,5 PbO, 8,3 K_2O, 4,2 Na_2O, 0,3 Al_2O_3+ Fe_2O_3)

" 584 d (65,1 SiO_2, 7,8 CaO, 5,1 Al_2O_3, 12,0 Na_2O, 3,3 K_2O, 4,9 BaO, 1,8 B_2O_3)

Rubinglas+) (47,06 SiO_2, 0,58 B_2O_3, 0,11 Al_2O_3 + Fe_2O_3, 36,38 PbO, 6,94 BaO, 0,39 CaO, 8,1 K_2O, 0,34 Na_2O, Spuren Au).

e) Technische Werkstoffe

Zur Klärung bestehender Unstimmigkeiten und zum Vergleich der eigenen Messung mit denen anderer Arbeiten [25] [26] wurden noch einige technische Stoffe gemessen, und zwar Trolitul, Calan, Cellon, Pertinax und Mycalex (Tafel 6). Die organischen Isolierstoffe++) Trolitul (Polystyrol) und der keramische Werkstoff Calan wurden insbesondere wegen ihrer Benutzung im Aufbau der Meßanordnung gemessen. Bei Calan wurde außerdem der Einfluß des Elektrodenmetalls untersucht. Wie zu erwarten, liegen im Fall der Ag-Elektroden die Werte etwas niedriger, besonders bei den ganz kurzen Wellen.

6. Ergebnisse der Messungen der Dielektrizitätskonstanten

Die D.K. wurde sowohl bei Mittelfrequenz als auch bei Hochfrequenz ermittelt. Die Berechnung erfolgte durch Division von gemessener und berechneter Kapazität. Da hierbei die Randkorrektion zu unbestimmt ist und daher außer acht gelassen wurde, sind die D.K. höchstens auf 5 ··· 10 % genau anzusprechen. Unter Berücksichtigung dieser Fehlergrenze wurde bei allen gemessenen Ein- und Zweistoffsystemen stets eine Konstanz oder höchstens eine geringe Abnahme der D.K. mit zunehmender Frequenz festgestellt.

+) Diese Analyse wurde in dankenswerter Weise von H.Dr. Ens, Osram-Maschinen-Glaswerk ausgeführt.

++) bezogen von der Troisdorf Dynamit A.-G. in Westfalen.

Tafel 6. Gläser und technische Stoffe. Nach Vortrocknung Messung bei 25°C an Luft von 35 % - 40 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Nr.	Stoff	Elektrode	Is.Wd. Ω cm	D.K.		tgδ . 10^4 / ω . 10^{-8} Hz. obere Zahlenreihe / untere "					
9)	Rubinglas	Ag	$>10^{12}$	7,1	18,3 1,218	15,1 1,001	16,3 0,863	15,5 0,596	14,0 0,206	12,1 0,069	12,0 0,0148
140)	Glas 301	Cu	"	6,9	10,5 0,916	10,1 0,667	11,0 0,539	10,9 0,452	10,0 0,163	10,5 0,0944	10,3 0,0159
143)	" M	"	"	6,9	12,0 0,931	12,7 0,766	12,4 0,668	11,5 0,524	12,5 0,28	10,0 0,0522	11,0 0,0155
142)	" 362	"	"	4,9	15,7 1,094	16,4 0,934	16,1 0,635	15,8 0,335	15,1 0,188	14,1 0,0632	13,1 0,0188
141)	" 584 d	"	"	6,5	25,0 0,876	27,0 0,646	25,0 0,509	24,0 0,448	21,0 0,286	24,0 0,0522	24,0 0,0153
106)	Supremaxglas	Ag	"	6,1	43,0 0,825	44,0 0,582	42,0 0,494	42,0 0,174	43,0 0,103	43,0 0,0574	40,0 0,0171
134)	Mycalex	Ag	$>10^{12}$	8,0	18,6 1,456	18,9 1,176	18,5 1,019	15,0 0,78	16,2 0,677	13,5 0,0792	15,5 0,0171
23)	Pertinax	"	"	5,5	770 0,703	660 0,618	590 0,496	580 0,42	490 0,142	440 0,0806	340 0,0137
103)	Cellon	"	"	4,3	550 1,414	540 1,21	550 0,798	880 0,271	920 0,155		
102)	Trolitul	"	"	2,3	3,9 1,694	4,0 1,149	4,1 0,384	4,4 0,219	3,2 0,130		
105)	Calan (alt)	Zn	"	6,7	4,4 1,20	4,4 0,786	4,5 0,239	4,6 0,0802	5,3 0,0174		
104)	Calan (alt)	Ag	"	6,7	3,3 1,23	3,9 1,07	4,3 0,812	4,3 0,743	4,6 0,145		

Auffallend sind die verhältnismäßig großen Werte der D.K. für die Oxyde bei den Metallen der vierten Gruppe des periodischen Systems. Die hohe D.K., wie sie bisher vor allem beim Rutil durch die Messungen von W. S c h m i d t [10] bekannt geworden ist, muß auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit wohl in der Ionen- und Elektronenpolarisation gesucht werden. Vielfach vertretene Meinungen, daß für hohe D.K. - Werte Zusätze oder Metalleinlagerungen verantwortlich zu machen seien, dürften nicht zutreffen. Sicherlich wird bei einem Stoff durch gut leitende Metalleinlagerung durch inneren Kurzschluß die Dicke des Werkstückes herabgesetzt und dadurch scheinbar die D.K. des Stoffes erhöht. Diese Deutung für die großen D.K.-Werte scheidet aber bei dem guten Isolationsvermögen und den verhältnismäßig geringen dielektrischen Verlustfaktoren bei Hochfrequenz für Rutil aus. Die Ausrichtung vorhandener Dipole im Sinne der Debyeschen Theorie unter Annahme von Bausteinen genügender Beweglichkeit im Medium hoher innerer Reibung ist für feste Stoffe im größeren Umfang bisher nicht sichergestellt. Der Ionen- und Elektronenpolarisation ist sicherlich der größte Anteil an der hohen D.K. zuzuschreiben. Zeigt doch die D.K. für die Oxyde der vierten Gruppe einen deutlichen Gang in dem Sinne wie das Reduktionsvermögen dieser Stoffe. Je leichter ein Oxyd reduzierbar ist, je leichter die elektronegative Komponente sich also entfernen läßt, in desto lockerer Bindung steht sie und liefert vermöge der leichten Verschiebbarkeit der Ladung einen umso größeren Beitrag zur Gesamtpolarisation. Das an dieser vierten Gruppe gewonnene Prinzip erweist sich auch in anderen Fällen als brauchbare Erklärung für das Auftreten hoher D.K. So ergab sich für Ta_2O_5 schon bei verhältnismäßig schlechter Raumerfüllung die recht hohe D.K. von 18,1. Der von K e l l e r und L e h m a n n [11] mitgeteilte Wert von 11,97 an einer bei 800°C gesinterten Platte ist auf Grund eines größeren Porenraumes sicherlich zu klein. In Übereinstimmung mit dem Verhalten der Oxyde der Metalle in der vierten Gruppe des periodischen Systems wurde bei Nb_2O_5 eine größere D.K. 36,7 als bei Ta_2O_5 gefunden entsprechend der leichteren Reduzierbarkeit des Nb_2O_5. Allerdings war der Verlustfaktor des Nb_2O_5 infolge merklicher Leitfähigkeit äußerst groß $tg\,\delta = 0{,}12$ bis 0,15 für kurze Wellen. Noch allgemeiner ist anzunehmen, daß die Halbleiter, deren Leitfähigkeitselektronen eine kleine, aber endliche Ablösearbeit besitzen, eine merkliche D.K. aufweisen werden, wenn es nur gelingt, durch geeignete Behandlung die Konzentration der freien Leitfähigkeitselektronen möglichst klein zu machen, sei es z.B. bei Reduktionshalbleitern durch hinreichend gute Oxydation, sei es durch Übergang zu tiefen Temperaturen. So lassen sich auch die von K e l l e r und L e h m a n n [11] mitgeteilten hohen D.K. von WO_3 bei -180°C und von U_3O_8 verstehen. Die Angabe von D.K. = 7,65 für TiO_2 bei Keller und Lehmann und W. Schmidt steht damit allerdings im Widerspruch. Entsprechend dieser Erklärungsweise ist die Ausnutzung der hohen D.K. naturgemäß beschränkt. Die leichte Deformation der Ladungsverteilung in den Molekülen gestattet nur eine schwache Spannungs-Belastbarkeit der Stoffe und erklärt die Temperaturabhängigkeit der D.K. und die geringe Durchschlagfeldstärke, wie sie von B e c k e r [12] an TiO_2-Werkstoffen festgestellt worden ist. Eine Erhöhung der Elektronenkonzentration dagegen, durchgeführt an reinem TiO_2 sowie bei den Mischkörpern 95 TiO_2 + 5 MgO, 10 TiO_2 + 90 MgO, 3 TiO_2 + 97 MgO vergrößert zwar in steigendem Grade die dielektrischen Verluste, ändert jedoch die D.K. in nur geringem Maße. Die Platten wurden zunächst zwei Stunden bei 1250°C in Luft gesintert und dann durch Brennen im strömenden Wasserstoff reduziert. Durch erhöhte Brenntemperatur im Wasserstoff ist in bekannter Weise die Elektronenkonzentration zu erhöhen, wie für die TiO_2-Reduktionshalbleiter Arbeiten von W. M e y e r [13] zu entnehmen ist.

Tafel 7. Über die Abhängigkeit der D.K. von der Elektronenkonzentration an TiO_2 - MgO - Gemischen verschiedenen Reduktionsgrades.

Nr.		λ_m	C pF	λ_m	C pF	λ_m	C pF	λ_m	C pF	λ_m	C pF
58) 100 % TiO_2	2 Std. 1250°L	24,6	166	33,2	168,5	81,5	168,5	240	167,5	1380	169
h = 2,99 mm	3 Std. 120°H_2	24,3	178	34,3	181	49,8	182	242	185	1412	182
	3 Std. 320°H_2	25,0	194	35,4	190	51,2	186	250	205	1462,5	201
	3 Std. 520°H_2	keine Resonanz mehr herzustellen Widerstand; R = 2440 Ω; ρ = 1,07 . 10^5 Ω cm									
57) 95 % TiO_2	2 Std. 1250°L	20,2	112,5	27,8	114	71,0	115,5	207	114	1219	114
5 % MgO	3 Std. 120°H_2	20,2	115,5	28,3	115,5	42,4	116,7	210	120	1240	123
h = 2,41 mm	3 Std. 320°H_2	20,6	118,3	28,7	118,3	42,7	116,7	210	118,3	1225	120
	3 Std. 520°H_2	keine Resonanz mehr herzustellen Widerstand; R = 6290 Ω; ρ = 4,54 . 10^5 Ω cm									
56) 10 % TiO_2	2 Std. 1250°L	14,4	22	22	22	110	22,05	855	22,05		
90 % MgO	3 Std. 120°H_2	14,6	22,3	22	22,3	115	22,5	864	22,8		
h = 2,81 mm	3 Std. 320°H_2	14,6	22,5	21,9	22,2	112	22,2	850,5	22,2		
h = 2,785 mm	3 Std. 520°H_2	14,7	22,5	22,9	22,5	112	22,45				
h = 2,78 mm	3 Std. 720°H_2	14,75	22,9	22,4	22,85	114	23,5	R = 3,36 . 10^7 Ω; ρ = 2,05 . 10^9 Ω cm			
52) 3 % TiO_2	2 Std. 1250°L	14,3	21,4	21,5	21,6	109	21,8	846	22,0		
97 % MgO	3 Std. 120°H_2	14,7	22,5	22	22,4	115	22,4	850	22,6		
h = 2,295 mm	3 Std. 320°H_2	14,6	22,6	21,9	22,25	111	22,28	851,5	22,35		
h = 2,285 mm	3 Std. 520°H_2	14,6	22,25	22,1	22,45	111,5	22,4				
h = 2,275 mm	3 Std. 720°H_2	14,7	23,0	23,15	23,7	114	23,1	R = 0,478 . 10^7 Ω; ρ = 0,38 . 10^9 Ω cm			

h = Plattendicke
L = in Luft gebrannt
ρ = spez.Widerstand.

Da nicht die D.K., sondern die Kapazitäten die unmittelbaren Meßgrößen sind, wurden sie statt der D.K. zusammengestellt (Tafel 7).

7. Besprechung der fremden und der eigenen Ergebnisse über das dielektrische Verhalten einiger fester Stoffe

Im Gegensatz zu den meisten bisherigen dielektrischen Messungen an technischen Vielstoffsystemen mehr oder weniger bekannter Zusammensetzung wurden in dieser Arbeit bestimmte, kristallographisch und elektrisch ausgezeichnete Einstoffsysteme untersucht. Auch die Zweistoffsysteme wurden nach dielektrisch bemerkenswerten Eigenschaften ausgesucht und selbst aufbereitet. Einmal war der Einfluß geringer Zusätze festzustellen. Sodann war zu untersuchen, wie sich die Mischkristallbildung auf die dielektrischen Eigenschaften auswirkt und ob das Zustandekommen bestimmter Verbindungen von wesentlichem Einfluß ist, oder ob die Art der Aufbereitung den stärkeren Einfluß ausübt. Daß etwa die einzelnen Eigenschaften der Bestandteile in ihrem Einfluß auf das dielektrische Verhalten additiv eingehen, war nicht zu erwarten. Dennoch ist die Kenntnis der physikalisch ausgezeichneten Einstoffsysteme selbst wie auch für die Weiterentwicklung der Mehrstoffsysteme von Wert.

Bereits bei den Einstoffsystemen zeigen sich die wesentlichen Abhängigkeiten für geringe dielektrische Verluste: einheitliches Kristallstrukturgefüge, dichte Raumerfüllung und hoher spezifischer Widerstand. Sowohl die Mischkristalle von MgO mit NiO, CoO als auch Verbindungen, bei denen die angegebenen notwendigen Bedingungen erfüllt sind, zeigen besonders geringe dielektrische Verluste, während Mehrphasigkeit im allgemeinen mit höheren dielektrischen Verlusten verknüpft ist.

Entsprechend dem großen Einfluß der Dichtigkeit und Leitfähigkeit des Stoffes auf die Größe des Absolutwertes von $\operatorname{tg}\delta$ und die Steilheit seiner Abnahme mit zunehmender Frequenz wurden für jeden dielektrisch untersuchten Stoff diese Größen angegeben. Dabei liefert die Abweichung der gemessenen Dichte von der röntgenographisch zu bestimmenden zugleich eine obere Grenze für das Porenvolumen des Stoffes, der der Messung zugrunde lag. Die mitgeteilten spezifischen Widerstände wurden aus einer Strom-Spannungsmessung an denselben Platten ermittelt, die für die dielektrischen Untersuchungen verwendet wurden. Sie kennzeichnen also in erster Linie die untersuchte Meßplatte und sind mit den $\operatorname{tg}\delta$ - Werten verknüpft, sollen aber nicht als Präzisionswerte für den spezifischen Widerstand der betreffenden reinen Oxyde gelten, wie sie in üblicher Weise aus Stromspannungscharakteristiken im Vakuum mittels elektrostatischer Sondenmessung gewonnen werden. Fälschende Übergangswiderstände sind jedoch nicht darin enthalten, wie auch schon aus dem Frequenzgang des $\operatorname{tg}\delta$ zu entnehmen ist. Dagegen kommt in diesen Werten in erster Linie die Oberflächenleitfähigkeit zum Ausdruck, vor allem die Hygroskopizität des Stoffes. Dies konnte an einigen Stoffen eindeutig festgestellt werden.

Die Angaben des spezifischen Widerstandes und der Dichte der Meßplatten war aber notwendig, da sich die $\operatorname{tg}\delta$ - Werte der Stoffe mit zunehmender Dichte und zunehmendem spezifischen Widerstand herab-

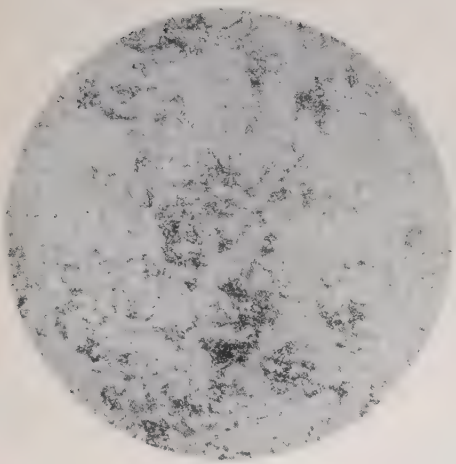
setzen lassen, wie dies besonders deutlich am Zweistoffsystem BeO-MgO dargestellt ist und auch die Steilheit des Frequenzganges des tg δ sich ganz außerordentlich, fast bis zur Frequenzunabhängigkeit, erniedrigen läßt. Sollte bei den untersuchten Stoffen durch erhöhte Brenntemperaturen ein noch dichteres, einheitlicheres Kristallstrukturgefüge und eine höhere Dichte, verbunden mit größerem spezifischen Widerstand, erzielt, im günstigsten Fall also ein Einkristall erreicht werden, so dürften sich die gemessenen dielektrischen Verluste im untersuchten Frequenzbereich noch weiterhin erniedrigen und noch weniger frequenzabhängig machen lassen. Leider standen von fast all diesen Stoffen Kristalle hinreichender Größe, an denen reinste Stoffeigenschaften hätten ermittelt werden können, nicht zur Verfügung. Angesichts der Schwierigkeit der Herstellung und Bearbeitung solcher Einkristalle war die Beschränkung auf Sinterkörper erforderlich, zumal man durch Schaffung eines wenigstens mikrokristallinen Gefüges bei genügend hoher Sintertemperatur hinsichtlich der tg δ - Werte schon recht nahe an die Werte für Kristalle herankommt. Das Ergebnis der Abnahme des tg δ -Wertes mit zunehmender Frequenz steht im Einklang mit den Messungen von E. M ö l l e r [14] an Porzellan und Messungen von L. R o h d e und H. S c h w a r z [15] an den neuen keramischen Werkstoffen der Firmen Steatit-Magnesia A.-G. und Hescho-Hermsdorf, dies sowohl hinsichtlich der Absolutwerte wie des Frequenzganges von tg δ. Dagegen stehen die Meßergebnisse für den untersuchten Frequenzbereich im Widerspruch mit den Ergebnissen von H. K e s s l e r [16], der insbesondere an Calan, aber auch vielen anderen keramischen Werkstoffen einen starken umgekehrten Frequenzgang gefunden hat. Wir halten diese Angaben nicht für hinreichend gesichert. Wenn, wie allgemein, schon an Luft veränderlichen Feuchtigkeitsgehaltes gemessen wird, so erscheint eine Vortrocknung der Meßproben doch angebracht, sofern man in erster Linie Stoffeigenschaften feststellen will. Dies dürfte die Umkehrung des Frequenzgarges allerdings nicht bewirkt haben, sondern vielmehr der Verzicht auf dicht aufsitzende Elektroden, gleichgültig, ob sie aufgesprüht, aufgedampft oder aufgesintert werden. Die durch mangelnden Kontakt zwischen Prüfstoff und Elektrode auftretenden Übergangswiderstände ergeben als Vorwiderstand bekanntlich einen Frequenzgang vom tg δ = const. $\cdot \omega$ und erwartungsgemäß eine große Streuung bei kürzesten Wellen, wie die veröffentlichten Werte auch deutlich zeigen.

Die hier vorliegenden Messungen an Cellon und Pertinax stimmen dem Absolutwert und dem Frequenzgang nach ebenfalls befriedigend überein mit den Ergebnissen von R o h d e, S c h w a r z und M ö l l e r [14] [15] und stehen im Widerspruch zu K e s s l e r [16]. Wenn auch die technischen Werkstoffe, insbesondere die Kunststoffe, größere Streuungen in ihrem elektrischen Verhalten zeigen, so können die von K e s s l e r angegebenen Abweichungen (bis auf das Hundertfache) nicht darauf zurückgeführt werden.

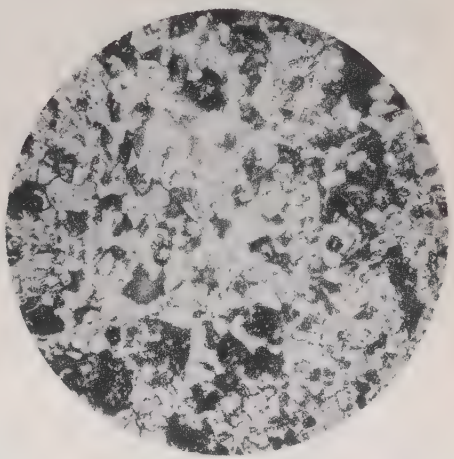
Zu beachten ist auf jeden Fall, daß die Kondensatorverluste nicht konstant sind, daß sie ihrem Kapazitätsanteil entsprechen und auch oft merklich frequenzabhängig sind. Die Substitutionsmethode erscheint uns bei Vermeidung aller Gleitkontakte, wie sie die ersten Anordnungen von R o h d e allerdings noch im Umschalter besaß, und Verwendung eines sorgfältig eingebauten Widerstandssatzes nicht weniger zuverlässig als die Dämpfungsmethode.

Die Feststellung von R i e k e und U n g e w i s s [17], daß die geringen dielektrischen Verluste im Zweistoffsystem TiO_2-MgO auf die Bildung von Magnesiumorthotitanat zurückzuführen ist, konnte

Schliffbildaufnahmen in polarisiertem Licht

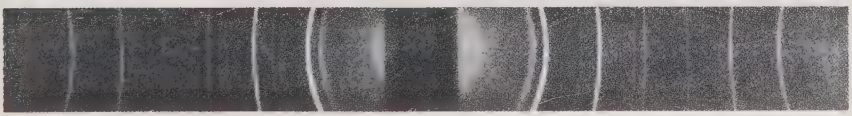


ungeätzt



geätzt

MgO



48 MgO
45 BeO

BeO

Zweistoffsystem MgO-BeO
==========

durch tg δ Messungen und Fluoreszenzbeobachtungen bestätigt werden. Denn für 2 % bis 50 % TiO_2-Gehalt konnte bei Bestrahlung mit U. V. eine rote Fluoreszenz nachgewiesen werden, die Spinellbildung zur Voraussetzung hat. Diese setzt nachweisbar erst bei Brenntemperaturen zwischen 1000° und 1100°C ein. Wird jedoch der TiO_2-Gehalt über die dem Magnesiumorthotitanat zukommende molare Zusammensetzung $1\ TiO_2 \cdot 2\ MgO$ hinaus erhöht, so verschwindet die Fluoreszenz. Gleichzeitig nehmen die Verluste nachweisbar zu.

An neuen Zweistoffsystemen geringster dielektrischer Verluste wurden gefunden MgO-BeO, MgO-NiO-, MgO-CoO-Mischkörper. Dabei wird die aus der K. W. Wagnerschen Theorie des geschichteten Mediums abgeleitete Forderung nach hoher Homogenität für Erzielung geringer dielektrischer Verluste als noch nicht hinreichende Bedingung nachgewiesen. Das Schliffbild für das System MgO-BeO läßt deutlich Zweiphasigkeit erkennen, trotzdem besitzt dieser Werkstoff niedrige dielektrische Verluste.

Bei den Gläsern als nicht kristallisierten Vielstoffsystemen liegt der Frequenzgang des Verlustfaktors nicht so eindeutig fest wie bei den untersuchten Ein- und Zweistoffsystemen der Metalloxyde. Im Schrifttum findet sich Konstanz, Zu- und Abnahme des tg δ mit zunehmender Frequenz. Bei den hier gemessenen Gläsern wurde stets eine Zunahme des tg δ mit zunehmender Frequenz gefunden. In einem Fall liegt diese allerdings innerhalb der Fehlergrenzen. Zunehmende Verlustfaktoren wurden mit verschiedenartigen Meßmethoden auch gefunden von S c h o t t [18], D r a e g e r [19] u.a. Konstante Verlustfaktoren stellten bei Zimmertemperaturen F. K e l l e r [20], G. S t r a i m e r und O. Z i n k e [21] fest, während bei W. H a c k e l [22] abnehmende Verlustfaktoren und bei R o h d e beiderlei Frequenzgänge für tg δ nachgewiesen werden. Was die Absolutwerte des tg δ betrifft, so wirkt sich eine Anreicherung an Alkalioxyden, SiO_2 und Al_2O_3 nachteilig aus, während Bleioxyd die Verluste nachweislich herabsetzt.

Die Kapazitäten der Prüfkörper wurden sowohl bei Mittelfrequenz als auch bei Hochfrequenz gemessen. Dabei ergibt sich für die untersuchten Metalloxyde eine geringe Abnahme der D.K. Besonders deutlich wird diese bei verlustreichen Stoffen, wo eine merkliche Leitfähigkeit nachgewiesen ist, im Ersatzschema also ein parallel geschalteter Widerstand anzunehmen ist. Für diesen Fall gilt ja nach Formel (4)

$$C_\omega = C_\infty (1 + tg^2 \delta).$$

Die Kapazität nimmt danach im selben Sinne wie die Verluste zu, d.h. für die hier gemessenen Oxyde mit zunehmender Wellenlänge.

Besonders große D.K. wurden für die Oxyde der Metalle in der vierten Gruppe des periodischen Systems gefunden, die in erster Linie durch Ionen- und Elektronenpolarisation bedingt sind. Daß noch ein Anteil der Orientierungspolarisation im Sinne D e b y e 's an Stellen "innerer Verflüssigung" auftritt, wie sie von E r r e r a [23] bei Eis nachgewiesen worden sind, ist nicht zu erwarten.

Eine erhebliche Vergrößerung der D.K. durch Erhöhung der Elektronenkonzentration ließ sich nicht erreichen. Dagegen nahmen die Verlustfaktoren mit zunehmender Elektronenkonzentration zu, entsprechend der für Halbleiter bekannten Leitfähigkeitszunahme.

Die D.K. und die tg δ - Werte wurden auch bei langen Wellen 1000 bis 1500 m festgestellt und der mitgeteilte Frequenzgang bestätigt gefunden. Wenn trotzdem zum großen Teil auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde, so geschah dies deswegen, weil die Dämpfung des Meßkreises durch die sehr große Windungszahl dünnen Drahtes der Induktionsspule schon ziemlich groß war und damit den Meßwerten im Wellenbereich von 1500 m keine so große Genauigkeit wie denen bei kürzeren Wellen zukommt.

8. Zusammenfassung

1. Die Auswahl und Aufbereitung der untersuchten reinen Metalloxyde und ihrer Zweistoffsysteme erstrebte die Aufklärung des Auftretens geringer dielektrischer Verluste und die Erfassung der oxydischen Werkstoffe mit kleiner und großer D.K. Die vorgenommene Einlagerung eines zweiten Bestandteiles umfaßt die Fälle des inhomogenen Mischkörpers, der Eutektiken, der Mischkristalle und der Verbindungen mit und ohne Überschuß einer Komponente über das stöchiometrische Verhältnis hinaus.

2. An über hundert Sinterkörpern von Ein- und Zweistoffsystemen der wichtigsten Metalloxyde wird im Wellenbereich 15 m bis 1500 m eine Abnahme der dielektrischen Verluste mit zunehmender Frequenz im allgemeinen festgestellt.

3. Diese Frequenzabhängigkeit bei ein und demselben Stoff ist umso geringer, je einheitlicher das Kristallstrukturgefüge, je grösser die Dichte und der spezifische Widerstand des betreffenden Körpers ist.

4. An neuen Werkstoffen äußerst geringer Verluste werden gefunden: MgO-NiO-, MgO-CoO-Mischkristalle und das Zweistoffsystem MgO-BeO.

5. Die Angabe von R i e k e und U n g e w i ß [17], daß die geringen dielektrischen Verluste an MgO-TiO_2-Mischkörpern auf die Bildung von Magnesiumorthotitanat zurückzuführen ist, wird durch Verlustfaktormessungen und Fluoreszenzbeobachtungen gestützt.

6. Einige Gläser und Kunststoffe zeigen einen umgekehrten Frequenzgang von tg δ , zunehmende Verluste mit zunehmender Frequenz, wobei durch aufgedampfte Ag- und Zn-Elektroden genügender Dicke Übergangswiderstände für eine Erklärung dieses Frequenzganges nicht in Frage kommen.

7. Die D.K. der Metalloxyde nimmt nur sehr wenig mit wachsender Frequenz im untersuchten Wellenbereich ab.

8. Mit zunehmender Elektronenkonzentration im Halbleiter tritt nur eine geringe Zunahme der D.K. ein. Dagegen steigen die Verlustfaktorwerte äußerst rasch an entsprechend der Leitfähigkeitszunahme.

9. Besonders große D.K.-Werte zeigen die Oxyde der Metalle der vierten Gruppe des periodischen Systems. Da sich auch in der fünften Gruppe ein entsprechender Gang in der Bindung der Anionen und der D.K. zeigt, erscheinen die hohen D.K.-Werte des Rutils nicht mehr so unverständlich.

10. Die Forderung der K.W. Wagnerschen Theorie hoher Homogenität des Stoffes für die Erzielung geringer dielektrischer Verluste erweist sich als nicht notwendige und nicht hinreichende Bedingung.

11. Die Reduzierbarkeit der Metalloxyde wird als Maß für die Stärke der Bindung der elektronegativen Komponente zur Auffindung von Stoffen hoher D.K. und zur Erklärung bereits bekannter herangezogen.

12. Es werden die gewonnenen Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten besprochen.

9. Schrifttum

1.	K. W. Wagner	Theoretische Grundlagen in Schering: Die Isolierstoffe der Elektrotechnik (1924)
2.	P. Debye	Polare Molekeln (1929)
3.	K. W. Wagner	E.T.Z. 32, 1001 (1911)
4.	K. W. Wagner	Phys. Zs. 13, 368 (1912)
5.	I. Siebert	Diss. Berlin (1935)
6.	L. Rohde und W. Schlegelmilch	E.T.Z. 54, 581 (1933)
7.	L. Rohde	Z.f.techn.Phys. 12, 263 (1931)
8.	H. Schwarz	E.T.Z. 57, 7 (1936)
9.	H. v. Wartenberg und E. Prophet	Z.f.anorg.allgem.Chem. 208, 369 (1932)
10.	W. Schmidt	Ann. Phys. 9, 919 (1902)
11.	F. Keller und W. R. Lehmann	Z.f.Phys. 88, 677 (1934)
12.	R. Becker	Arch.f.Elektrotechn. 30, 411 (1936)
13.	W. Meyer	Z.f.techn.Phys. 11, 355 (1935)
14.	E. Möller	Arch.f.Elektrotechn. 15, 16 (1925)
15.	L. Rohde und H. Schwarz	Hochfrequ. u. Elektroakust. 43, 156 (1934)
16.	H. Kessler	Hochfrequ.u.Elektroakust. 45, 91 (1935)
17.	R. Rieke und A. Ungewiss	Ber.d.D.Keram.Ges. 17, 237 (1936)
18.	E. Schott	Jahrb.d.drahtlosen Tel. 18, 82 (1921)
19.	K. Draeger	Über Durchschlagsspannung und Verlustwinkel bei festen Isolatoren. Berlin (1926)
20.	F. Keller	Z.f.techn.Phys. 14, 128 (1933)
21.	G. Straimer und O. Zinke	A.T.M. 940, 2 (1936)
22.	W. Hackel	Phys. Zs. 37, 160 (1936)
23.	I. Errera	Journ. des phys. 5, 304 (1924)
24.	P. Junius	E.T.Z. 57, 519 (1936)
25.	W. Soyck	V.D.E. Fachber. 37, 129 (1935)
26.	E. Albers-Schönberg und A. Ungewiß	Hochfrequ.u.Elektroakust. 47, 95 (1936)
27.	G. Zickner	Über Kondensatoren und ihre Eichung. Leipzig (1928)

Die vorliegende Arbeit wurde mit Genehmigung von Herrn Direktor Dr. K. M e y in der Versuchsabteilung der Osram G.m.b.H. Kommanditgesellschaft, Werk A, Berlin ausgeführt.

Herrn Direktor Dr. E. F r i e d e r i c h und Herrn Dr. W. M e y e r bin ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für die ständige Anteilnahme und Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ich danke auch ergebenst Herrn Prof. Dr. A. W e h n e l t und Herrn Prof. Dr. E. S c h u m a n n für die freundliche Übernahme meiner Arbeit.

Lebenslauf

Als Sohn des Webereileiters Paul K r a u t z wurde ich, Erich Krautz, am 26. Oktober 1906 in Kottbus geboren. Nach mehrfacher Unterbrechung des Schulunterrichtes während des Krieges wurde ich 1919 in das Realgymnasium zu Spremberg aufgenommen und legte dort 1928 die Reifeprüfung ab. Anschließend studierte ich Physik, Mathematik und Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin. 1934 legte ich das Staatsexamen ab.

Herstellung: V D I - Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7.